



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 54835

(13) A

(51) 7 C07C211/46

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДВидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ АНІЛІНУ

1

2

(21) 2002043331

(22) 22 04 2002

(24) 17 03 2003

(46) 17 03 2003, Бюл. № 3, 2003 р.

(72) Головачев Валерій Александрович, RU, Догадаєв Владімір Ніколаєвич, RU, Печений Олександр Борисович, Редько Олексій Валерійович, Мухортов Дмитрій Анатолієвич, RU, Камбур Марина Павловна, RU, Дацевіч Леонід Борисович, RU

(73) Головачев Валерій Александрович, RU, Догадаєв Владімір Ніколаєвич, RU, Печений Олександр Борисович, Редько Олексій Валерійович, Мухортов Дмитрій Анатолієвич, RU, Камбур Марина Павловна, RU, Дацевіч Леонід Борисович, RU

(57) Спосіб одержання аніліну каталітичним рідкофазним підруванням нітробензолу при темпе-

ратурі 120-170°C і тиску 80-200 атм у реакторі зі стаціонарним шаром каталізатора, який відрізняється тим, що процес проводять у дві стадії: на першій стадії спрацьовується максимальна кількість вихідного нітробензолу, при цьому відбувається виділення 95-99% реакційного тепла, що відводиться за рахунок рециркуляції рідинної фази, на другій стадії підрування проходить в адіабатичному режимі, при цьому обидві стадії можуть протікати як в одному апараті (реакторі), так і різних, послідовно з'єднаних між собою, і введення водню здійснюється в двох місцях: у рециркулюючу рідину з його частковим поглинанням і безпосередньо на вході другої стадії.

Винахід відноситься до загального органічного і нафтохімічного синтезу, а саме до одержання аніліну каталітичним рідкофазним підруванням нітробензолу.

Відомі різні способи одержання аніліну, наприклад амінування фенолу, хлорбензолу, амонізації бензолу і відновлення нітробензолу на чавунній стружці (метод Бешана) [Николаев Ю.Т., Якубсон А.М. "Анилин", - М., Химия, 1984 г.-152 с., ил.]. Найбільше застосування в промисловості знайшов спосіб газозфазного і рідкофазного каталітичного підрування, при цьому більшість світових виробників аніліну віддають перевагу першому з зазначених способів підрування.

Оскільки підрування нітробензолу є високо екзотермічною реакцією з тепловим ефектом 465-246 кДж/моль, то однією з проблем є відвід з реакційної системи виділеного тепла.

З патенту Японії №5330691, 1978г. відомий спосіб проведення газозфазного підрування, при якому підрування проводять у кожухотрубчатому реакторі на стаціонарному шарі каталізатора при температурах 180-200 °C і тисках близьких до атмосферного. Недоліком даного способу є попередній випар нітробензолу і великий рецикл водню в процесі підрування для зняття тепла, що виділяється, а також високі температури процесу і як на-

слідок застосування в міжтрубному просторі реактора висококиплячих теплоносіїв або води з високим тиском.

Підрування в рідкій фазі дозволяє проводити процес при більш низьких температурах, ніж газозфазне підрування. Крім того, у цьому випадку немає необхідності попереднього випару нітробензолу і використовувати в процесі великий рецикл водню. Відомий метод рідкофазного підрування в реакторі з перемішувальним пристроєм і з суспендованим каталізатором нікель на кізельгурі при температурі 150-170°C і тиску 1-10 атм. Підрування проводять у середовищі аніліну, що утворює воду і частину аніліну відганяють за рахунок тепла, що виділяється. У цих умовах утворюються великі кількості циклогексиламіну і застосовуються спеціальні міри для запобігання підрування ядра [патент США №3270057, 1966г.].

З патенту США №4415754, 1983г. відомий спосіб одержання аніліну з нітробензолу, забрудненого полінітрофенолами і кислотами. Стадія підрування відбувається на стаціонарному шарі платиновий (пападієвий) каталізатора при температурі 100-300°C і тиску 3,5-25,5 атм. Для зняття тепла реакції в реакторі використовується випаровування частини аніліну, подальша його конденсація і повернення в процес підрування.

(13) A

(11) 54835

(19) UA

З збірника "Каталитический синтез ароматических аминов" (Грачев А.М. и др., Л., ГИПХ, 1975г. С.16-22) відомий спосіб підрування нітробензолу на стаціонарному шарі паладієвого каталізатору при тиску до 200атм і температурі 120-150°C в середовищі аніліну. Для зняття тепла в системі використовувався рецикл газової фази.

З "Химическая промышленность", 1968, №3, с.215 (Овчинников П.Н. и др.) відомий спосіб рідкофазного каталітичного підрування на стаціонарному шарі каталізатора, що є прототипом пропонованого технічного рішення.

Апарат складається з порожньої труби, в якій підвишені кошики з каталізатором. Нітробензол і водень подають з низу. Апарат працює з контактним навантаженням 0,8кг нітробензолу на 1л кат у годину. Підрування проводять при температурі 80-230°C і тиску 80-200атм. Виділене тепло відводять продуктами реакції і надлишковим воднем, що циркулює через шар каталізатора й охолоджується в зовнішньому контурі циклу.

Таким чином, усі відомі рідкофазні способи одержання аніліну мають подібні, істотні недоліки - для відведення з системи тепла, що виділилося, необхідно застосовувати великий рецикл водню, що сильно ускладнює апаратне оформлення процесу і підвищує вартість кінцевого продукту, або проведення процесу при високій температурі і низькому тиску для випару частини продуктів реакції або розчинника, що приводить до утворення великої кількості побічних продуктів і знижує продуктивність системи. Застосування реакторів з інтенсивними перемішувачами пристроями дозволяє вирішити проблему з відводом реакційного тепла, однак застосування в них дрібнодисперсних суспендованих каталізаторів робить необхідним застосування системи відділення продуктів реакції від часточок каталізатора, і, такі процеси, як правило, є періодичними.

Пропонований нами винахід дозволяє проводити підрування нітробензолу на стаціонарному шарі каталізатора, у реакторі колонного типу в безперервному режимі в середовищі аніліну при відносно невисоких температурах. При цьому досягається висока питома продуктивність реактора, конверсія нітробензолу складає, принаймні, 99-95%, вихід аніліну - не менш 99-2%. Це досягається за рахунок того, у процесі підрування виведення реакційного тепла здійснюється за рахунок рециркулювання більшої частини каталізатору. Висока конверсія нітробензолу досягається завдяки проведенню синтезу в дві стадії: на першій стадії спрацьовується максимальна кількість вихідного нітробензолу, при цьому відбувається виділення 95-99% реакційного тепла, що приділяється за рахунок рециркулювання рідкої фази, на другій стадії підрування проходить в адиабатичному режимі. При цьому, обидві стадії можуть протікати як в одному апараті (реакторі), так і різних, послідовно з'єднаних між собою. Значна питома продуктивність реактора при відносно невисоких температурах - 120-150°C визначається тим, що введення водню в реакційну систему також проводять у дві стадії: у рециркулюєму рідку фазу і безпосередньо в другу стадію процесу. При цьому низькі температури приводять до значної селективності процесу. Від-

сутність розчинника полегшує процес виділення товарного аніліну на стадії дистиляції.

На фіг.1 приведена принципова технологічна схема процесу підрування нітробензолу при проведенні двох стадій підрування в різних реакторах. Каталізатор, що складається переважно з аніліну і реакційної води, забирається з верхньої частини першого реактора поз.1 у рецикл насосом поз.4. У змішувачі поз.5 рециркулюєма рідина змішується з потоком водню, і в теплообміннику поз.6 відбувається часткове розчинення водню в каталізаті і його охолодження до необхідної температури. На вході в реактор поз.1 каталізатор змішується з вихідним нітробензолом, подача якого здійснюється з ємності поз.2 насосом-дозатором поз.3, і надходить на вхід у реактор. Витрата рециркулюєма рідина підбирається таким чином, щоб концентрація нітробензолу на вході в реактор складала величину 1-5-3,0%. Анілін, що утворюється в основному об'ємі реактора на першій стадії аніліну у кількості рівному подаваному нітробензолу, надходить у реактор поз.1а (реактор-дозрівач) на другу стадію процесу. Проходячи через нерухомий шар каталізатора, що розташований в реакторі-дозрівачі поз.1а, відбувається спрацьовування залишкового нітробензолу в анілін в адиабатичному режимі. При цьому для високої швидкості реакції на вхід у верхню частину реактора-дозрівача поз.1а подають свіжий водень. На виході з другої стадії каталізатор надходить у фазорозділювач поз.7, де відбувається відділення рідкої і газової фази. Рідка фаза, що складається переважно з аніліну і реакційної води, надходить на стадію виділення товарного аніліну методом дистиляції.

На фіг.2 приведена принципова технологічна схема процесу підрування нітробензолу при проведенні двох стадій підрування в одному реакторі. Каталізатор, що складається переважно з аніліну і реакційної води, забирається з верхньої чверті реактора поз.1 у рецикл насосом поз.4. У змішувачі поз.5 рециркулюєма рідина змішується з потоком водню, і в теплообміннику поз.6 відбувається часткове розчинення водню в каталізаті і його охолодження до необхідної температури. На вході в реактор поз.1 каталізатор змішується з вихідним нітробензолом, подача якого здійснюється з ємності поз.2 насосом-дозатором поз.3, і надходить на вхід у реактор. Витрата рециркулюєма рідина підбирається таким чином, щоб концентрація нітробензолу на вході в реактор складала величину 1-5-3,0%. Анілін, що утворився в основному об'ємі реактора на першій стадії у кількості рівному подаваному нітробензолу, надходить на другу стадію процесу. Проходячи через шар каталізатора, розташованого у верхній чверті реактора, відбувається спрацьовування залишкового нітробензолу в анілін в адиабатичному режимі. При цьому для високої швидкості реакції під шар каталізатора у верхній чверті реактора подають свіжий водень. На виході з другої стадії каталізатор надходить у фазорозділювач поз.7, де відбувається відділення рідкої і газової фази. Рідка фаза, що складається переважно з аніліну і реакційної води, надходить на стадію виділення товарного аніліну методом дистиляції.

Нижче проведені приклади конкретної реалізації процесу одержання аніліну рідкофазним під-

руванням нітробензолу

Приклад 1

Технологічна схема змонтована відповідно до фіг 2 реактор загальним обсягом 750см^3 заповнений внавал сплавним нікель-алюмінієвим каталізатором. Відбір каталізату в рецикл здійснюється таким чином, що в першій стадії процесу бере участь каталізатор об'ємом 600см^3 , а на другій стадії - 150см^3 . Витрата в рециклі рідкої фази 15л/годину , витрата вихідного нітробензолу $190\text{см}^3/\text{годину}$, витрата водню, подаваного в рецикл - 150л/годину , на другу стадію - 120л/годину . Температура на вході в реактор 120°C , на виході з реактора 135°C , тиск у реакторі 100атм . На виході з реактора каталізатор містить 0.013% нітробензолу, вихід по аніліну складає 99.6% .

Приклад 2

Використовується та ж експериментальна установка, що й у прикладі 1. Витрата в рециклі рідкої фази 15л/годину , витрата вихідного нітробензолу $250\text{см}^3/\text{годину}$, витрата водню, подаваного в рецикл - 200л/годину , на другу стадію - 120л/годину . Температура на вході в реактор 135°C , на виході з реактора 150°C , тиск у реакторі 120атм . На виході з реактора каталізатор містить 0.015% нітробензолу, вихід по аніліну складає 99.4% .

Приклад 3

Технологічна схема змонтована відповідно до фіг 1. Реактор загальним обсягом 750см^3 заповне-

ний внавал сплавним нікель-алюмінієвим каталізатором. Адіабатичний реактор-дозрівач має об'єм 30см^3 і заповнений внавал каталізатором 0.5% паладій на вуглі. Витрата в рециклі рідкої фази 15л/годину , витрата вихідного нітробензолу $210\text{см}^3/\text{годину}$, витрата водню, подаваного в рецикл - 160л/годину , на другу стадію - 120л/годину . Температура на вході в основний реактор 120°C , на вході в реактор-дозрівач 135°C , тиск в реакторах 100атм . На виході з реактора-дозрівача каталізатор містить 0.006% нітробензолу, вихід по аніліну складає 99.3% .

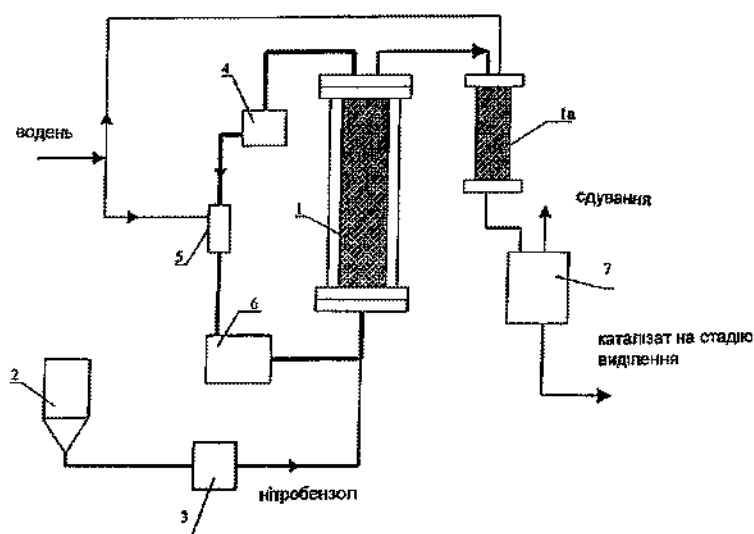
Приклад 4

Використовується та ж експериментальна установка, що й у прикладі 3. Витрата в рециклі рідкої фази 15л/годину , витрата вихідного нітробензолу $250\text{см}^3/\text{годину}$, витрата водню, подаваного в рецикл - 190л/годину , на другу стадію - 120л/годину . Температура на вході в основний реактор 125°C , на вході в реактор-дозрівач 145°C , тиск у реакторах 130атм . На виході з реактора-дозрівача каталізатор містить 0.008% нітробензолу, вихід по аніліну складає 99.2% .

Перелік схем

Фіг 1 Технологічна схема підрування нітробензолу при проведенні процесу у дві стадії в різних апаратах.

Фіг 2 Технологічна схема підрування нітробензолу при проведенні процесу у дві стадії в одному апараті.



Фіг.1

